

MANUFACTURE OF SUPERCONDUCTOR COIL

Publication number: JP1147814 (A)

Publication date: 1989-06-09

Inventor(s): NAKAYAMA SHIGEO

Applicant(s): TOSHIBA CORP

Classification:

- **International:** B28B1/00; H01B13/00; H01F6/06; B28B1/00; H01B13/00; H01F6/06; (IPC1-7): B28B1/00; H01B13/00; H01F5/08

- **European:**

Application number: JP19870306535 19871203

Priority number(s): JP19870306535 19871203

Abstract of JP 1147814 (A)

PURPOSE: To supply oxygen and treat oxygen thermally, to introduce oxygen sufficiently and to obtain a superconductor coil having excellent characteristics easily by repeating the decompression of a configuration atmosphere and replacement by oxygen gas. **CONSTITUTION:** A superconductor wire rod in which the inside of a metallic tube is filled with oxide superconductor powder is wound to a coil shape required. A wound body acquired by a winding process is thermally treated while repeating bringing to the state of decompression of at least a configuration atmosphere and the supply of oxygen gas as the gas is left as it is brought to the state of normal pressure. A perovskite type oxide superconductor having a high critical temperature and containing a rare earth element is used as an oxide superconductor. Consequently, the oxide superconductor can be supplied uniformly with oxygen. Accordingly, a superconductor coil having excellent characteristics is obtained easily.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-147814

⑫ Int. Cl.*

H 01 F 5/08
B 28 B 1/00
H 01 B 13/00

識別記号

Z AA
Z AA
H CU

厅内整理番号

N-6447-5E
H-6865-4G
Z-8832-5E

⑬ 公開 平成1年(1989)6月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 超電導体コイルの製造方法

⑮ 特願 昭62-306535

⑯ 出願 昭62(1987)12月3日

⑰ 発明者 中山 茂雄 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

⑱ 出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑲ 代理人 弁理士 須山 佐一

明細書

1. 発明の名称

超電導体コイルの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属管内に酸化物超電導体粉末が充填された超電導体線材を所要のコイル形状に巻回する工程と、この巻回工程により得た巻回体を、配管雰囲気を少なくとも減圧状態にした後に酸素ガスを常圧状態まで供給することを繰返しつつ熱処理する工程とを有することを特徴とする超電導体コイルの製造方法。

(2) 前記巻回体中の酸化物超電導体粉末を焼成した後に前記熱処理工程を行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の超電導体コイルの製造方法。

(3) 前記超電導体線材の金属管表面から内部充填物まで通する貫通孔を形成し、この貫通孔を有機物で塞いだ後に所要のコイル形状に巻回することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の超電導体コイルの製造方法。

(4) 前記酸化物超電導体は、希土類元素を含有するペロブスカイト型の超電導体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項記載の超電導体コイルの製造方法。

(5) 前記酸化物超電導体は、希土類元素、BaおよびCuを原子比で実質的に1:2:3の割合で含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項記載の超電導体コイルの製造方法。

(6) 前記酸化物超電導体は、 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Ln は希土類元素から選ばれた少なくとも1種、 δ は酸素欠陥を表す。) で示される酸素欠陥型ペロブスカイト構造を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項記載の超電導体コイルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、酸化物超電導体を使用した超電導体コイルの製造方法に関するものである。

(従来の技術)

近年、Ba-La-Cu-O系の層状ペロブスカイト型の酸化物が高い臨界温度を有する可能性のあることが発表されて以来、各所で酸化物超電導体の研究が行われている (Z.Phys. B Condensed Matter 64, 189-193(1986))。その中でもY-Ba-Cu-O系で代表される酸素欠陥を有する欠陥ペロブスカイト型 ($(\text{LnBa}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-\delta})$ (δ は酸素欠陥を表し通常 1以下、Lnは、Y、La、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれた少なくとも 1種の元素、Baの一部はSr等で置換可能)) の酸化物超電導体は、臨界温度が90K以上と液体窒素の沸点以上の高い温度を示すため非常に有望な材料として注目されている (Phys. Rev. Lett. Vol. 58 No. 9, 905-910)。

ところで、このような酸化物超電導体は、結晶性の酸化物の複合体あるいはその粉末として得られるため、これらを例えば超電導体コイルとして利用する場合、まず金属管に酸化物超電導体粉末を充填した後、繰引きする等して長尺化して線材

本発明はこのような従来の問題点を解決するためになされたもので、巻回体中の巻き位置にかかわらず酸化物超電導体に均一に酸素を供給することを可能にし、全体の超電導特性を均一に向上させた超電導体コイルを製造する方法を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

(問題点を解決するための手段と作用)

本発明の超電導体コイルの製造方法は、金属管内に酸化物超電導体粉末が充填された超電導体線材を所要のコイル形状に巻回する工程と、この巻回工程により得た巻回体を、少なくとも配置空隙気を減圧状態にした後に酸素ガスを常圧状態まで供給することを繰返しつつ熱処理する工程とを有することを特徴としている。

酸化物超電導体としては、多數のものが知られているが、臨界温度の高い、希土類元素含有のペロブスカイト型の酸化物超電導体の使用が実用的效果が高い。ここでいう希土類元素を含有しペロブスカイト型構造を有する酸化物超電導体は、超

とし、次いで適当な巻神にこの超電導体線材を巻回することによりコイルとして使用することが試みられている。

また、この酸化物超電導体は巻回時に生じる歪等によって超電導特性が低下するため、酸化物超電導体粉末を充填し長尺化した線状体を所要のコイル形状に巻回した後に、結晶中に酸素を供給し超電導特性を向上させるための熱処理を行うことが適切であるとされている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上述したように所要のコイル形状に巻回した後に熱処理を行うと、金属管として酸素供給能力に優れた銀を使用したとしても巻回体の内層側には充分に酸素が供給されず、超電導体としての特性が充分に得られないという問題がある。このように、巻回体の外層側と内層側とで超電導特性が不均質であると、この超電導体コイルを例えば超電導磁石として使用した場合、当然ながらその特性が発揮できない等、種々の問題を引き起してしまう。

電導状態を実現できるものであればよく、例えば $\text{LnBa}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-\delta}$ 系 (δ は酸素欠陥を表し通常 1以下の数、Lnは、Y、La、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の希土類元素から選ばれた少なくとも 1種の元素、Baの一部はCa等で置換可能) 等の酸素欠陥を有する欠陥ペロブスカイト型、Sr-La-Cu-O系等の層状ペロブスカイト型等の広義にペロブスカイト型を有する酸化物が例示される。また、希土類元素は広義の定義とし、Sc、YおよびLa系を含むものとする。代表的な系としてY-Ba-Cu-O系のほかに、YをLu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の希土類で置換した系、Sc-Ba-Cu-O系、Sr-La-Cu-O系、さらにSrをBa、Caで置換した系等が挙げられる。

本発明に使用される酸化物超電導体粉末は、例えば以下のようにして製造される。

まず、Y、Ba、Cu等のペロブスカイト型酸化物超電導体の構成元素を十分混合する。混合の際には、 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO 等の酸化物や炭酸塩を原料として用いることができるほか、焼成後酸

化物に転化する硝酸塩、水酸化物等の化合物を用いてよい。さらには共沈法等で得たシユウ酸塩等を用いてよい。ペロブスカイト型酸化物超電導体を構成する元素は、基本的に化学量論比の組成となるように混合するが、多少製造条件等との関係等でそれでも差支えない。例えば、Y-Ba-Cu-O系では Y 1 molに対し Ba 2 mol、Cu 3 mol が標準組成であるが、実用上は Y 1 molに対して、Ba 2 ± 0.5 mol、Cu 3 ± 0.2 mol程度のずれは問題ない。

そして、前述の原料を十分に混合した後、850～980°C程度の温度で焼成する。次いで、必要に応じて酸素含有雰囲気中、好ましくは酸素雰囲気中で熱処理するか、または同様な雰囲気中で300°C程度まで徐冷することにより、酸素欠陥 α に酸素を導入し超電導特性を向上させることができる。この熱処理は、通常300～700°C程度で行う。

次に、この焼成物をポールミル、サンドグラインダ、その他公知の手段により粉碎する。このとき、ペロブスカイト型の酸化物超電導体は、へき

界面から分割されて微粉末となる。この粉碎は、平均粒径が0.1～5μmとなるように行なうことが好ましい。

このようにして得られた酸化物超電導体粉末は、酸素欠陥 α を有する酸素欠陥型ペロブスカイト構造($\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\alpha}$ (α は通常1以下の数))となる。なお、BaをSrやCa等で置換することも可能であり、さらにCuの一部をTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn等で置換することもできる。この置換量は、超電導特性を低下させない程度の範囲で適宜設定可能であるが、あまり多量の置換は超電導特性を低下させてしまうので80mol%以下とする。

本発明の超電導体コイルの製造方法についてさらに詳述すると、まず上述したような方法により作製した酸化物超電導体粉末を金属管内に充填する。この金属管の材質としては、例えば鉄、銅、ステンレス鋼等が挙げられ、特に鉄は高温においても酸化されず、酸素供給能力および形状維持能力に優れているためその使用が好ましい。次いで、スウェーリングマシン等により管材外から粉末を

つき固めた後、伸線加工を施す等して長尺化して線状に加工する。

次に、適当な巻枠にこの線状体を巻回し、所要形状のコイルを成形する。この巻回体の超電導体線材同の絶縁は、例えば巻回前に超電導体線材にアルミナ織維のような絶縁物からなるスリーブを被せて巻回したり、巻回後に無機ポリマーワニスを含浸させ、熱処理によって絶縁層を形成させることにより行える。

また、この巻回工程前に、熱処理時における酸化物超電導体への酸素導入量をより高めるために、金属管の表面から内部充填物に達する複数の貫通孔を形成することも効果的である。この貫通孔の形成は、ドリルやレーザ加工により容易に行なうことが可能である。この貫通孔の大きさは、あまり大きいと後述する巻回時に不便であり、また逆に小さすぎると酸素供給量向上効果が不充分であるため、直径0.1mm～0.5mm程度が適当である。また、均一に酸化物超電導体に酸素を供給するためには同様または連続して設けることが好ましい。

また、この貫通孔の存在により、巻回時に酸化物超電導体が損失する恐れがあるため、一旦貫通孔を複数個物、ゴム、樹脂等の有機物により塞いだ後に巻回工程を行うことが好ましい。

次いで、この巻回体中の酸化物超電導体への酸素導入のための熱処理を行う。この熱処理は、まず850°C～980°C程度の温度で1～50時間程度の条件で焼成し、酸化物超電導体粉末を焼結させた後に行なうと効果的である。

この熱処理工程は、300°C～900°C程度の温度条件により行なうか、あるいは上述した焼成工程に統いてこの焼成温度から、好ましくは600°C程度まで降温させてから、300°C程度まで徐冷したり、また300°C～700°C程度の温度で数時間程度保持することにより行なう。600°C程度から酸素の供給を行うと、結晶相が斜方晶となるため酸素吸収効率が高くなり効果的である。そして、この熱処理時における酸素供給のために、焼成炉内を一旦10torr以下程度の減圧状態、好ましくは真空状態(1×10^{-1} torr程度)とした後に酸素ガスを常圧

特開平1-147814(4)

状態まで供給することを繰返し行う。このようにして、一旦焼成炉内を少なくとも減圧状態、すなわち焼成炉内の雰囲気を真空排氣することによって、焼成工程によって生じる超電導体線材内の空隙部分の残留ガスも排氣され、この後に酸素ガスによって焼成炉内を置換することにより巻回体の外周側や内層側といったような巻き位置にかかわらず、均一にかつ充分に酸素を供給することが可能となる。

このようにして、焼成炉内の雰囲気を酸素ガスにより置換しながら熱処理を行うことにより、酸化物超電導体の酸素空席への酸素導入量が高くなり、したがって酸素空席の少ない酸化物超電導体となり、超電導特性に優れたものとなる。

(実施例)

次に、本発明の実施例について説明する。

実施例

粒径 1~5μm の BaCO₃ 粉末 2mol%、Y₂O₃ 粉末 0.5mol%、CuO 粉末 3mol% を、充分混合して大気中 900°Cで48時間焼成して反応させた後、こ

の焼成物をさらに酸素雰囲気中で 800°Cで24時間焼成して反応させ、酸素空席に酸素を導入した後、ポールミルを用いて粉砕し、平均粒径 0.5μm のペロブスカイト型の酸化物超電導体粉末を得た。

次に、この酸化物超電導体粉末を外径 20mm×内径 16mm×長さ 70mm の一端を銀材により封止された鋼管中に入れ、プレス圧 1ton/cm²でつきかためた後、他端に銀柱をして通氣孔を残して溶接し、次いでターナー・ヘッド端で一端を保持して外径 2.0 mmまで冷間で伸縮加工を施し、棒状に加工した。

次いで、この棒状体の径方向にドリルによって 5mm 間隔で直徑 0.2mm の貫通孔を形成し、この貫通孔内にエボキシ樹脂を充填した。

次に、この超電導体線材を、その外周にアルミニウム織維からなるスリーブを被せて巻回部の寸法が直徑 30mm×長さ 200mm の巻持に 30巻巻回した。

次いで、このようにして作製した超電導体線材の巻回体を焼成炉内に配置し熱処理を施した。熱処理は、まず 930°Cまで昇温する。この昇温過程において、貫通孔内のエボキシ樹脂は揮散してし

まう。そして、この温度で 7時間保持して酸化物超電導体粉末を焼結させた。この酸化物超電導体の粉末の焼結により酸化物超電導体の体積は減少し、超電導体線材内には空隙が形成される。次いで、 600°Cまで 5°C/分で降溫させ、 600°Cで 1時間保持してから 370°Cまで 0.5°C/分で徐冷した。この 600°Cから 370°Cまでの間は、焼成炉内を 1×10^{-4} torr程度への排気と酸素ガスの常圧状態となるまでの供給とを繰返し行うことにより、酸化物超電導体の焼結によって生じた空隙にも充分に酸素を供給しながら熱処理を施した。なお、1回当たりの酸素供給時間は約10分とした。このようにして熱処理を施して、目的とする超電導体コイルを得た。

このようにして得た超電導体コイルの超電導特性を測定したところ、臨界温度は 89K で、臨界電流密度は 10000A/cm² と良好な結果が得られた。また、この超電導体コイルに 50A の電流を流し、発生磁場の強度を測定したところ、 0.09 T であった。

[発明の効果]

以上の実施例から明らかなように、本発明の超電導体コイルの製造方法によれば、超電導特性を向上させるための熱処理を、配置雰囲気の減圧と酸素ガスによる置換とを繰返し行うことにより酸素を供給しているので、巻回体の巻き位置にかかわらず充分に酸素が導入される。したがって、巻回体全体が優れた超電導特性を示し、特性に優れた超電導体コイルを容易に得ることが可能となる。

出願人

株式会社 東芝

代理人弁理士 須山佐一